

SHAPE MEMORY RESIN COMPOSITION

Patent number: JP63179956
Publication date: 1988-07-23
Inventor: IKEMATSU TAKESHI; MORITA HIDEO; HIRATA AKIRA
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- **International:** B29C45/00; B29C47/00; C08L25/04; C08L25/16;
C08L53/02; C08L71/04
- **European:** B29C47/00B
Application number: JP19870011292 19870122
Priority number(s): JP19870011292 19870122

Report a data error here

Abstract of JP63179956

PURPOSE:To obtain the titled composition having excellent physical properties and moldability and high shape-restoration characteristics by heat treatment, by compounding a crystalline block copolymer containing a specific triblock chain or star-structure in a polymer chain with a specific aromatic polymer.
CONSTITUTION:The objective composition can be produced by compounding (I) 97-30wt.% crystalline block copolymer containing a triblock chain or star- structure expressed by formula A-B-C in the polymer chain (A and C are blocks consisting of homopolymer or copolymer of a vinyl aromatic compound and having a glass transition temperature of ≥ 50 deg.C and a weight-average molecular weight of 2,000-100,000; B is a block consisting of homopolymer or copolymer of a conjugated diene compound and having a glass transition temperature of ≤ 10 deg.C, a weight-average molecular weight of 25,000-1,000,000 and a 1,4-trans- bond content of $\geq 80\%$ in the conjugated diene part) and (II) 3-70% aromatic polymer having a molecular weight of 500-500,000 and a glass transition temperature of 25-250 deg.C and containing $\geq 10\%$ monomer having aromatic group nucleus in the polymer chain.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-179956

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月23日

C 08 L 53/02

LLY

A-6681-4J

B 29 C 45/00

7258-4F

47/00

6660-4F

C 08 L 25/04

LDX

7445-4J

25/16

53/02

LLZ

B-6681-4J

71/04

LQP

8016-4J

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 形状記憶性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-11292

⑯ 出 願 昭62(1987)1月22日

⑰ 発 明 者 池 松 武 司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰ 発 明 者 森 田 英 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰ 発 明 者 平 田 明 良 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑰ 代 理 人 弁理士 野崎 鏡也

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 結晶性ブロック共重合体97~30重量%と、

(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物。

2. (A) 成分の結晶性ブロック共重合体が重合体連鎖中に少なくともA-B-Cの一般式で示されるトリブロック連鎖を含む結晶性ブロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂組成物。
(式中、AおよびCは硝子転位温度50℃以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物、もしくは共役ジエン化合物との共重合

体から成るブロックであり、AとCは同一構造でも異なった構造であってもかまわない。Bは硝子転位温度10℃以下、25℃において結晶性を有し、重量平均分子量が25,000~1,000,000の範囲、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るブロックである。)

3. (A) 成分の結晶性ブロック共重合体が重合体連鎖中に少なくとも(D-E)_nXの一般式で示される星形構造を含む結晶性ブロック共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂組成物。

(式中、Dは硝子転位温度50℃以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物もし

くは共役ジエン化合物との共重合体から成るブロックである。Eは硝子転位温度10℃以下、25℃において結晶性を有し、重畳平均分子量10,000~500,000の範囲、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るブロックである。Xは末端カップリング剤であり、nは2以上、10以下の整数である。)

4. (B) 成分の芳香族系重合体の分子量が500~500,000、硝子転位温度が25℃~250℃の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
5. (A) 成分を構成するビニル芳香族単量体がスチレンであり、共役ジエン単量体が1・3-ブタジエンであることを特徴とする特許請

- 3 -

に記載の形状記憶性樹脂組成物。

11. (A) 結晶性ブロック共重合体97~30重量%と、
(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物を射出成型、押出成型、又はコンプレッション成型して得た成型物。
12. 形状記憶性樹脂組成物が特許請求の範囲第2項から第10項のいずれかに記載の組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の成型物。
13. 成型物が医療用患部固定材、スポーツ用プロテクター材、玩具、人形、造花及び型取り材、かつら用頭部型取り剤から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第11項又は第12項記載の成型物。
14. (A) 結晶性ブロック共重合体97~30重量%と、

- 5 -

求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。

6. (B) 成分がポリスチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
7. (B) 成分がポリフェニレンエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
8. (B) 成分がスチレン-ブタジエン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
9. (B) 成分がポリ- α -メチルスチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の形状記憶性樹脂組成物。
10. 無機充填剤を重合体成分100重量部に対して5~100重量部添加したことを特徴とする特許請求の範囲第1項から第9項のいずれか

- 4 -

(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%

を含む形状記憶性樹脂組成物を射出成型、押出成型、又はコンプレッション成型して得た成型物を延伸又は拡張処理して得た熱収縮性を有する成型物。

15. 熱収縮性を有する成型物が熱収縮性のカップリングデバイス、スリーブ、電線被覆、結束チューブ、フィルム、及び積層体から選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の熱収縮性を有する成型物。
16. (A) 結晶性ブロック共重合体97~30重量%と、
(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物を用いた感熱センサー。
3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

- 6 -

本発明は、強度特性、耐衝撃性等の物理的特性に優れ、加温処理により高い形状回復特性を示し、かつ射出成形等の加工性に優れる樹脂組成物を提供するものである。詳しくは、重合体成分として(A) 硝子転位温度が50℃以上である2つ以上のビニル芳香族炭化水素重合体類ブロックに挟まれた、25℃において結晶性を有す1・4-トランス共役ジエン重合体類ブロックを重合体連鎖中に少なくとも一組含む構造のブロック共重合体および芳香族系重合体を含む形状記憶性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

有機リチウム等の I_A 金属化合物を用いた重合触媒のリビング重合特性を利用することによりビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体を順次重合するか、或いは必要により末端カップリング反応を行って、ビニル芳香族単量体と共役ジエン単量体とのブロック共重合体を得ることは既によく知られている。これらのブロック共重合体は比較的ビニル芳香族化合物の含有量が少ない場合熱

可塑性エラストマーと呼ばれゴム材料、プラスチック改質剤、粘着剤等の分野で広く用いられている。また比較的ビニル芳香族化合物の含有量が多い場合は透明性と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られ、食品包装容器分野を中心に広く用いられている。しかし、このような製造方法によって得られる共重合体の共役ジエン部のトランス結合含率は通常60%を越えることはなく、結晶性のトランス共役ジエン重合ブロックを有するブロック共重合体は得られなかった。

一方トランス-1・4-結合含率の高い共役ジエン重合体は従来次の3種の技術によって製造出来ることが知られている。

(1) 遷移金属化合物を主成分とするいわゆるチーグラー触媒を用いる製造技術。

(2) アルカリ土類金属化合物を主成分とするアニオン重合触媒系を用いる製造技術。

(3) 希土類金属化合物を主成分とする触媒系を用いる製造技術。

しかしこれらの技術によって共役ジエン部のト

- 7 -

ランス結合含率が80%を越える立体規則性の高い、結晶性の重合体を得ようとする場合、一般に重合温度を低くする必要があり、重合活性は低いものとなってしまう。特に共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とをブロック共重合しようとする場合、重合反応の各ブロックで反応を完結させる必要があり、高い重合活性と重合活性末端に高いリビング性が要求される。そのため本発明で用いられる如き構造を有する結晶性ブロック共重合体を得るには到っていないかった。

(発明が解決しようとする問題点)

以上のように従来の重合触媒を用いる技術においてはその触媒特性に問題があるため、本発明の目的とする2つ以上のビニル芳香族化合物の重合ブロックに挟まれた、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率が80%以上の結晶性の共役ジエン重合ブロックを重合体連鎖中に含むブロック共重合体は得られるには到っておらず、現在に至るまでこの種の重合体及びその性質についてはまったく知られていなかった。

- 9 -

- 8 -

(問題点を解決するための手段および作用)

このような状況下、本発明者は結晶性トランス共役ジエン重合体ブロックとビニル芳香族化合物重合体ブロックを含む共重合体の製造法を開発し、結晶性ブロック共重合体を得た。そしてさらにこの結晶性ブロック共重合体を含む組成物について鋭意検討した結果、重合体成分としてこの結晶性ブロック共重合体と同ブロック共重合体のビニル芳香族化合物類重合ブロックとの混和性に優れる芳香族系重合体とから成る組成物が、結晶性ブロック共重合体本来の強度、耐衝撃性及び形状記憶性等に優れるという特性を保持し、かつその流動性が改良され成型、加工性、特に射出成型性に優れることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は(A) 結晶性ブロック共重合体97~30重量%と(B) 重合体連鎖中に芳香族核を有する単量体を少なくとも10重量%含む芳香族系重合体3~70重量%を含む形状記憶性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の形状記憶性樹脂組成物の重合体成分中

- 10 -

の(A)成分である結晶性ブロック共重合体は重合体連鎖中に少なくともA-B-Cの一般式で示されるトリブロック連鎖又は $(D-E)_nX$ の一般式で示される星形構造を含むものが好ましい。ここで、一般式中のA、CおよびDは硝子転位温度50℃以上、重量平均分子量2,000~100,000の範囲のビニル芳香族化合物の単独重合体、又はビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物もしくは共役ジエン化合物との共重合体から成るブロックである。

A、CおよびDブロックの硝子転位温度が50℃未満では得られる組成物の強度および伸び等の物性が著しく低下して好ましくない。重量平均分子量が2,000未満でもやはり組成物の強度および伸び等の物性が低下して好ましくないし、100,000を越えると組成物の加工性が著しく低下して好ましくない。

A、CおよびDのブロックはビニル芳香族化合物の単独重合体もしくはビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物との共重合体であることが

- 11 -

を越えると、得られる組成物の反撥弾性や形状記憶特性が低下して好ましくない。

BおよびEのブロックは25℃において結晶性を有していなければならない。すなわち、その融点は25℃以上でなければならない。好ましいBおよびEのブロックの融点は25℃以上で、かつ対応する重合体のAおよびCのブロックもしくはDのブロックの硝子転位以下であり、特に好ましくはその硝子転位温度の10℃以下である。

BおよびEのブロックが25℃で結晶性を持たない場合、得られる組成物は硬度および強度が低下し、かつ形状記憶特性が著しく低下し好ましくない。

またBおよびEのブロックにおける共役ジエン部の1・4-トランス結合含率が80%未満でも、得られる組成物の強度および伸びが低下し、形状記憶特性が著しく低下して好ましくない。

さらにBおよびEのブロックは共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合

物と共役ジエン化合物とのランダムもしくはテーパー共重合体であっても構わない。

BおよびEのブロックは、それぞれの重量平均分子量が25,000~1,000,000の範囲もしくは10,000~500,000の範囲であり、硝子転位温度が10℃以下、25℃において結晶性を有し、共役ジエン部の1・4-トランス結合含率80%以上の共役ジエン化合物の単独重合体、又は共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体もしくは共役ジエン化合物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体から成るブロックである。

Bのブロックの重量平均分子量が25,000未満もしくはEブロックの重量平均分子量が10,000未満では、得られる組成物の伸びおよび反撥弾性等の物性が低下して好ましくない。B、Eそれぞれのブロックの重量平均分子量が1,000,000もしくは、500,000を越えると得られる組成物の加工性が著しく低下して好ましくない。

またBおよびEのブロックの硝子転位温度が10

- 12 -

物と20重量%未満のビニル芳香族化合物との共重合体であり、ブロック中のビニル芳香族化合物の含率が20重量%を越えると、得られる組成物の反撥弾性や形状記憶特性が低下して好ましくない。またその共重合の態様はランダム共重合でも、テーパー共重合であっても構わない。

本発明の結晶性ブロック共重合体においては、重合体連鎖中に、上記A、B、CのブロックもしくはD、Eのブロックの他に、各ブロックの間もしくは外に本発明で規定しない構造のブロック、例えば1・4-トランス結合含率が80%未満の共役ジエン重合体ブロック等を本発明の重合体の基本的特性を失わない程度で含んでいても構わない。

本発明の結晶性ブロック共重合体の構造を示す一般式におけるnは2以上、10以下の整数である。nが1では得られる組成物の強度、伸び等の物性が著しく低下し、形状記憶特性が低下して好ましくなく、nが11以上では加工性が著しく低下して好ましくない。Xは末端カップリング剤であり、一般に共役ジエン類のアニオン重合での末端カッ

- 13 -

- 14 -

ブリング反応に用いられるカップリング剤から選ばれる。

本発明の結晶性ブロック共重合体を構成する単量体の例は、ビニル芳香族化合物としてスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、共役ジエン化合物としてブタジエン、イソプレン、ビバレン等が挙げられる。特に好ましい単量体はスチレンおよびブタジエンである。

結晶性ブロック共重合体は、前記の一般式A-B-Cのトリブロック共重合体もしくは一般式 $(D-E)_nX$ の星形ブロック共重合体の他に、当然重合中に生成する不純物、例えば1・4-トランス共役ジエン重合、ビニル芳香族化合物重合体、1・4-トランス共役ジエン重合ブロックとビニル芳香族化合物ブロックとから成るジブロック共重合体を含むものであっても構わない。しかしこの場合でもA-B-Cトリブロック共重合体もし

くは $(D-E)_nX$ の星形ブロック共重合体が30重量%以上含まれていなければ、本発明の効果を十分には発現できない。

本発明の形状記憶性樹脂組成物の(B)成分である芳香族系重合体は、重合体連鎖中に少なくとも芳香族核を有する単量体を10重量%共重合して含んでいなければならない。芳香族核を有する単量体の含有率が10重量%未満では本発明の組成物の(A)成分である結晶性ブロック共重合体との混和性が貧しくなり強度や形状記憶性等の各種物性が低下して好ましくない。

さらに芳香族系重合体の分子量は特に限定しないが、一般には、組成物の構成や用途にもよるが、500~500,000の範囲であることが好ましい。特に好ましくは1,000~100,000の範囲である。分子量500未満では組成物の剛性や強度がやや低下し、分子量が500,000を越えると加工性が低下する場合がある。

またさらに芳香族系重合体の硝子転位温度につ

- 15 -

いても特に限定しないが、一般には25℃~250℃の範囲であることが好ましい。条件にもよるが硝子転位温度が25℃未満では剛性や形状記憶性が低下し、250℃以上では加工性が低下し好ましくない場合がある。

芳香族系重合体の好ましい例としては、スチレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン重合体、 p -メチルスチレン重合体、 o -メチルスチレン重合体、 p -tert-ブチルスチレン重合体、ポリフェニレンエーテル、クマロン-インデン樹脂等が挙げられる。

本発明の形状記憶性樹脂組成物において、重合体成分としての(A)成分である結晶性ブロック共重合体の含有率は97~30重量%の範囲である。(A)成分の含有率が30重量%未満では本発明の特徴の一つである優れた形状記憶特性を十分発揮できないし、97%を越えるとその単体の場合に比較して流動性にもとずく成型、加工性および剛性の改良効果が十分でない。

本発明の形状記憶性重合体成分においては、ま

- 16 -

たさらに、上記重合体成分の他に硬度や可塑性等を調整するために必要により無機充填剤や可塑剤を配合することができる。また、重合体樹脂材料に添加する一般的な添加剤である安定剤や顔料等は、本発明の場合でも従来樹脂材料と同様に適宜添加することができる。

使用される無機充填剤の量は、重合体成分100重量部当たり5~100重量部である。無機充填剤の例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ、ベントナイト、シリカ、カーボン等が挙げられる。100重量部を越える無機充填剤の使用は、得られる重合体樹脂材料の衝撃強度を低下させて好ましくない。

使用される可塑剤の量は、通常重合体成分100重量部あたり1~20重量部の範囲である。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジバート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ブチルステアレート、ブチルエポキシステアレート、トリ-(2-エチルヘキシル)

- 17 -

- 18 -

ボスフェート、各種石油オイル等が挙げられる。

本発明の結晶性ブロック共重合体は押出機、ニーダー、ロール等によって容易に混合することができる。これらの装置の設定温度は60～200℃の範囲で自由に選択できるが、好ましくは80～180℃に設定するのが良い。また適当な溶剤に溶解し溶液中で混合することもできる。

このようにして得られる形状記憶性樹脂組成物はその特長、すなわち形状記憶特性、剛性、強度、耐衝撃性等の物性、および射出成型性、低温加工性、リワーク性等の加工性における特長を生かして種々の樹脂材料としての用途に利用出来る。

例えば、(1) 主に剛性と耐衝撃性に優れるという特長、および比較的低温すなわち人肌に触れてまたは手作業で加工もしくは部分修正が容易であるという特長を生かして副木、ギプス等の医療用看部固定材料および各種スポーツ用プロテクター材料、(2) シート状等に押出成型した後の冷延伸もしくは加熱延伸、好ましくは結晶性ブロック共重合体の対応するA、CもしくはDブロックの硝

子転位温度以下でかつ常用の温度以上の範囲で延伸処理した感熱収縮フィルムもしくは積層体（ラミネートフィルム）、(3) 射出成型もしくは押出成型等によって円筒状もしくはその他の各種形状に成型した後、同様の条件で延伸拡張処理した熱収縮性スリーブ、カップリングデバイスもしくは熱収縮性の電線の集束、絶縁チューブ、(4) 低温で一時変形された形状から、一定の温度に達すると射出成型もしくはコンプレッション成型された原形に形状を回復するという形状記憶特性を生かした玩具、人形、造花もしくはそれを利用した感熱センサー、(5) 成型加工により予め大まかな形状を記憶させた後、熱収縮もしくは形状回復による型表面へのフィットと人肌に触れての細部の加温加工もしくは修正が容易であるという特長を生かした各種型取り材およびかつら用頭部型取り材等に利用出来る。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明は樹脂として有用な各種の優れた特性、例えば剛性、強度、耐衝撃

- 19 -

性を有するとともに、優れた形状記憶特性を具備し、かつ成型、加工が容易、特に射出成型性および低温加工性に優れるという特長を有する樹脂組成物を提供するものである。

(実施例)

以下に実施例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

実施例 1～11

出願番号昭和61-33945号に開示される製造方法によって $(D-E)_nX$ の一般式で示される結晶性ブロック共重合体を得た。本実施例において、式中のDはポリスチレンブロックであり、Eはトランスプタジエンブロックであり、Xは炭酸ジフェニルであり、nは3である。

分析の結果D部は示差熱分析計による硝子転位温度93℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる重量平均分子量 9,200であり、E部は示差熱分析計による融点68℃、硝子転位温度-90℃、赤外分光光度計を用いハンブトン法により計算さ

- 20 -

れる1・4-トランス結合含率87%、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる重量平均分子量 21,000であった。全体としては重量平均分子量 89,000、スチレン含率30重量%の結晶性ブロック共重合体であり、7%のポリスチレン、トランスポリプタジエンおよびスチレン・プタジエンジブロックポリマーを不純物として含んでいた。

この結晶性ブロック共重合体を表-1に示す組成で低融点の結晶性重合体、無機充填もしくは可塑剤と150℃に設定したラボプラストミル*(1)にて、スクリー回転数50 rpmで5分間混練しその組成物の物性を評価した。得られた結果を表-1に示す。

* (1) 東洋精機製作所株式会社製

(以下余白)

- 21 -

- 22 -

表 - 1

	実 施 例											比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
結晶性ブロック共重合体 (部)	70	50	30	70	70	70	70	70	70	70	70	100	20
ポリスチレン (部) ⁽¹⁾	30	50	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
ポリフェニレンエーテル (部) ⁽²⁾	0	0	0	30	0	0	30	30	30	30	30	0	0
スチレン-ブタジエン共重合体 (部) ⁽³⁾	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリ- α -メチルスチレン (部) ⁽⁴⁾	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0
酸化チタン (部) ⁽⁵⁾	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	50	10	10
タルク (部) ⁽⁶⁾	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
シリカ (部) ⁽⁷⁾	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
ジブチルスチレート (部)	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0
ブチルスチレート (部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
硬 さ (JIS-A) ⁽⁸⁾	94	95	97	94	90	94	93	95	91	90	96	92	96
引張強度 (kg/cm ²) ⁽⁸⁾	320	260	140	340	190	330	350	360	290	280	170	210	160
破断伸び (%) ⁽⁸⁾	650	570	410	630	640	650	640	600	640	660	670	680	200
破断残留伸び (%) ⁽⁸⁾	510	520	380	500	520	500	510	480	490	510	560	560	110
メルトインデックス (g/10分) ⁽⁹⁾	2.4	4.9	11.2	3.2	1.8	4.1	3.4	3.0	4.5	4.7	2.2	0.6	18.4
形状回復温度 (°C) ⁽¹⁰⁾	60	64	72	65	60	60	65	67	60	58	70	60	形状図 定せず
形状回復率 (%) ⁽¹⁰⁾	90	85	65	90	90	90	90	90	90	90	85	80	80

- (1) 重量平均分子量 8.5万、硝子転位温度98℃
のポリスチレン
- (2) 重量平均分子量 1.2万、硝子転位温度 210℃
のポリフェニレンエーテル
- (3) タフデン4003 (旭化成工業株式製のスチレン-ブタジエン共重合ゴム)、スチレンブロック部の硝子転位温度89℃
- (4) 重量平均分子量 1.7万、硝子転位温度 113℃
でポリ- α -メチルスチレン
- (5) チタンホワイトA-100 (石原産業株式製)
- (6) 微粉タルク
- (7) Nipsil VN3 (日本シリカ工業株式製)
- (8) JIS K-6301によって測定した
- (9) 試験温度 190℃、試験荷重 2.16 kg
- (10) 幅5mm、厚さ2mm、長さ10cmの試験片を80℃の温度で角度で 180° 折返し、そのまま20℃に急冷することによって形状を固定する。次いで試験片の温度を徐々に上げ、角度が90° になる温度を形状回復温度とする。さらに80℃まで温度を上げてその折返し角

の回復度を回復率で現した。

実施例12~14

出願番号昭和61-57096号に開示される製造方法によってA-B-Cの一般式で示される結晶性ブロック共重合体を得た。得た結晶性ブロック共重合体の構造を表-2に示す。

これらの結晶性ブロック共重合体を表-3に示す組成で芳香族系重合体と 150℃に設定したラボプラストミルにて実施例1と同様の条件で混練しその物性を評価した。物性評価条件は表-1の条件に同じ。得られた結果を表-3に示す。

(以下余白)

- 24 -

表 - 2

ポリマー種	h	i	j
Aブロック	重量平均分子量 10,900 のポリスチレンブロック	重量平均分子量 9,800 α -メチルスチレン含量25%の スチレン- α -メチルスチレン ランダム共重合体のブロック	重量平均分子量 13,400 スチレン含量25%の スチレン- α -メチルスチレン テーパー共重合体のブロック
Bブロック	重量平均分子量 50,000 1・4-トランス結合含有率55% 熔点89℃のポリブタジエンブロック	重量平均分子量 74,300 1・4-トランス結合含有率89% 熔点79℃ インブレン含有率5% のインブレン-ブタジエン ランダム共重合体のブロック	重量平均分子量 34,800 1・4-トランス結合含有率85% 熔点71℃のポリブタジエンブロック
Cブロック	重量平均分子量 10,400 のポリスチレンブロック	重量平均分子量 9,900 α -メチルスチレン含量25%の スチレン- α -メチルスチレン ランダム共重合体のブロック	重量平均分子量 12,800 のポリスチレンブロック
結晶性ブロック共重合体の構造及び特性	重量平均分子量 72,000 スチレン含量30% の スチレン系ブロック部の 硝子転位温度95℃	重量平均分子量 84,000 ビニル芳香族化合物含有率21% の スチレン系ブロック部の 硝子転位温度 107℃	重量平均分子量 61,000 スチレン含量29% の スチレン系ブロック部の 硝子転位温度91℃

- 25 -

表 - 3

	実施例			比較例		
	12	13	14	3	4	5
結 晶 性						
ブロック共重合体	ポリマー種 配合量 (部)	h 70	i 70	j 70	h 100	i 100
ポリフェニレンエーテル ⁽¹⁾	(部)	30	30	30	0	0
硬 さ (JIS-A)		93	89	95	92	87
引 張 強 度 (kg/cm ²)		290	250	300	220	170
破 断 伸 び (%)		650	680	450	670	720
破 断 残 留 伸 び (%)		520	540	370	540	550
メントインデックス (g/10分)		2.4	3.5	1.8	1.1	1.4
形 状 回 復 温 度 (℃)		60	65	60	58	60
形 状 回 復 率 (%)		90	90	80	90	85

(1) 重量平均分子量 1.2万、硝子転位温度 210℃のポリフェニレンエーテル

- 26 -

- 424 -

- 27 -

実施例15

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体80部とポリスチレン（重量平均分子量 6.9万、硝子転位温度97℃）20部およびタルク10部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を用い、150℃に設定された射出成型機により背丈22cmの直立した形状の人形を得た。この人形は60℃の温水で加温しながら変形し、冷却固定することで種々の姿勢に自由に變形することができた。またさらに、変形後再度70℃の温水中に浸して加温することにより完全に元の直立した形状の人形に回復させることができた。

実施例16

実施例4に示すと同様の組成の形状記憶性樹脂材料を20mmの押出機により150℃の設定温度で直径3mmのストランドに押出した。押し出したストランドは直ちに直径15mmのテフロン棒に巻きつけ、冷却してコイル状に成形した。このコイルを50℃の温水中で引き伸ばしそのまま常温に戻したところ、引き伸ばされた形状のまま形状が固定された。

- 28 -

とスチレンブタジエン共重合体（タフデン4003：前出）50部およびタルク30部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を150℃におけるコンプレッション成型により腕ギプス状成型物を得た。

この腕ギプス状成型物を50℃の温水に漬けて加温、軟化し、腕にあて部分修正しギプスとした。このギプス材は予め大まかな形状を成型記憶させることによって容易にかつ短時間に目的のギプスとすることが出来た。

またこのギプス材は常温における引張強度*1 $240\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、曲げモジュラス $2150\text{Kg}/\text{cm}^2$ *2を示した。

*1 JIS K 7113 による

*2 ASTM D 790 による

出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野 崎 鉄 也

- 30 -

しかしこのものを再度60℃の温水中に浸したところ、完全に元のコイル状に形状を回復した。

実施例17

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体80部とポリ- α -メチルスチレン（重量平均分子量 1.7万、硝子転位温度 113℃）20部からなる組成の形状記憶性樹脂材料を、150℃の設定温度で20mm押出機により押出成型し、内径3mmφ、肉圧0.8mmのチューブを成型した。その後70℃で真空引きし、チューブを円周方向に200%（3倍径）膨張させた。

得られたチューブは常温における抗張力 $330\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、破断伸び440%、70℃温水中に1分間浸漬後の径方向の加熱収縮率 190%（残留歪み10%）、40℃の恒温槽中1週間後の自然収縮率 2.7%と電気配線の集合および絶縁保護等に用い得る加熱収縮チューブとして良好な性質を有するものであった。

実施例18

実施例1に示した結晶性ブロック共重合体50部

- 29 -